

# Структурні характеристики та провідність епоксинеорганічних полімерів, отриманих затвердженням гетерополікислотами

О.К. Матковська, Є.П. Мамуня, М.І. Шандрюк, О.В. Зінченко, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Синтезовано епоксидні полімери на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 і водних розчинів фосфорвольфрамової та фосформолібденової гетерополікислот. Показано, що тип гетерополікислоти і кількість розчинника впливають на структурні характеристики та на рівень провідності отриманих епоксидних полімерів. За зростання густини зшивання епоксинеорганічного полімеру підвищується його температура склування відповідно до лінійного закону, причому для епоксифосформолібденових полімерів ця залежність виражена сильніше, ніж для епоксифосфорвольфрамових. Провідність досліджуваних полімерів зростає зі збільшенням молекулярної маси між вузлами зшивання відповідно до степеневих залежностей.*

**Ключові слова:** епоксинеорганічні полімери, фосфорвольфрамова та фосформолібденова гетерополікислота, термомеханічні властивості, густина зшивання, протонна провідність.

Завдяки хорошим механічним і адгезійним властивостям, хімічній стійкості, високим електрофізичним властивостям епоксидних полімерів епоксидні смоли посідають одне з провідних місць серед матеріалів, що використовуються як в'язучі для клеїв, покриттів, герметиків, литтєвих складів, композицій для просочування, ізоляційних матеріалів і т. д. [1]. Широкий спектр можливостей епоксидних матеріалів зумовлений особливостями їх хімічної будови та зручністю технологічного застосування. Характеристики епоксидних полімерів залежать від типу зшиваючого агента. Каталітична ефективність гетерополікислот (ГПК) дає можливість використовувати їх як отверджувача епоксидних смол з утворенням гібридних епоксинеорганічних полімерів (ЕНП). Широкий діапазон цінних властивостей ГПК, а саме високі термостабільність, кислотність і каталітичні властивості, хороша розчинність у воді та інших полярних розчинниках, нетоксичність, викликає останнім часом зростаючий інтерес до них, зокрема і в полімерній галузі [2–13].

Кислотність ГПК, внаслідок великого розміру гетерополіаніонів (ГПА) з делокалізованим на їх поверхні мінусовим зарядом, набагато перевищує кислотність звичайних неорганічних кислот і традиційних кислотних каталізаторів [2, 14] завдяки чому вони належать до суперкислот [15]. Висока кислотність ГПК надає їм високого рівня протонної провідності. Наприклад, протонна провідність твердої фосфорвольфрамової ГПК Кеггінової структури в найбільш

гідратованій кристалічній формі  $H_3[PW_{12}O_{40}]^*(29-30)H_2O$  дорівнює 0,17 См/см [16]. Такий рівень провідності сприяє використанню ГПК при створенні електропровідних полімерних матеріалів золь-гель методом [3] або допуванням вихідного матеріалу гетерополікислотою [4–7], а також при створенні поліелектролітних комплексів, в яких полікатиони вихідного полімеру за рахунок електростатичної взаємодії зв'язуються з поліаніонами [8, 9].

Гетерополікислоти – це кристалічні комплексні сполуки неорганічної природи з розмірами молекул 1–2 нм. Кеггінова структура ГПА (гетерополіаніони  $XMe_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ ) являє собою систему з'єднаних по ребрах 12-ти октаєдрів  $MeO_6$ , об'єднаних в триплети (рис. 1а), які оточують центральний гетероатом фосфору з тетраєдричною координацією. Чотири триплети утворюють навкруги атома фосфору структуру, яка являє собою аніон ГПК (рис. 1б). ГПК формуються

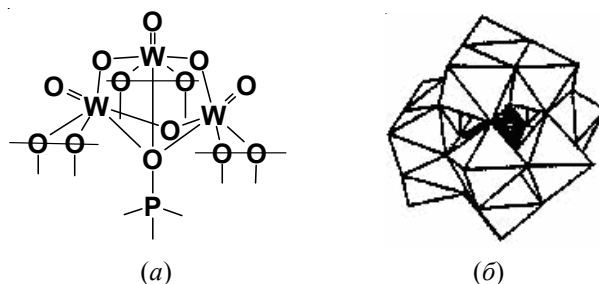


Рис. 1. Структура аніона гетерополікислоти: а – триплет аніона ФВК; б – аніон ГПК

завдяки координації гідратованих протонів кислоти (катионів Цунделя  $H_5O_2^+$ ) на гетерополіаніонах.  $H_5O_2^+$  є джерелом протонів в ЕНП при прикладанні електричного поля.

При затвердненні епоксидної смоли гетерополікислотою утворюється полімерна система, комплекс властивостей якої визначається структурою епоксидної матриці та розподілом у ній ГПК. Ці параметри, в свою чергу, залежать від типу ГПК і розчинника, їх кількостей та умов тверднення.

Метою дослідження було встановлення впливу типу ГПК і кількості розчинника (води) на структурні характеристики і провідність полімерів, отриманих на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 та ГПК.

Об'єктом дослідження були епоксидні композиції, отримані отвердненням дигліцидилового ефіру дифенілолпропану (олігомер ЕД-20 ДСТ України 2093) водними розчинами фосфорвольфрамової (ФВК) та фосформолібденової кислот (ФМК) різних концентрацій (від 1/1 до 1/9 ГПК/вода) за співвідношення ЕД-20/ГПК у досліджуваних системах 99/1 мас. ч. Реакційну суміш вміщували в форми з фторопласту і отвердівали за кімнатної температури протягом доби з наступним дозатвердненням за температури 80 °С протягом 3 год. Для досліджень використовували зразки товщиною 0,5 мм і діаметром 7 і 20 мм для термомеханічних і електричних досліджень відповідно.

Структурні характеристики вивчали методом термомеханічного аналізу (ТМА). Термомеханічні дослідження епоксидних композицій, отверднених ФВК, проводили на оригінальному обладнанні для термомеханічного аналізу в режимі пенетрації. На зразок здійснювався тиск індентором з плоским кінцем діаметром 3 мм. Тиск, прикладений до зразка за допомогою індентора, дорівнював 1 МПа. Реєстрували проникнення індентора у зразок під дією навантаження за підвищення температури. Точність вимірювань становила 0,5 мкм. Швидкість розігріву зразка була 3 °С/хв в інтервалі від кімнатної до температури 300 °С. Кількість сегментів (вузлів зшивання) в одиниці об'єму  $n_c$  (моль/см<sup>3</sup>) розраховували за формулою:

$$n_c = \rho / M_c, \quad (1)$$

де:  $\rho$  – густина полімеру, дорівнює 1,205 г/см<sup>3</sup>;  $M_c$  – середня молекулярна маса сегмента між вузлами полімерної сітки, г/моль.  $M_c$  визначається за формулою [17, 18]:

$$M_c = \frac{3R\rho T_e}{E_e} = \frac{3R\rho T_e \Delta l_e S}{l_0 F}, \quad (2)$$

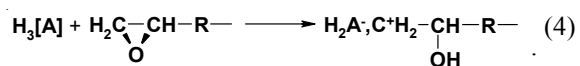
де:  $R$  – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);  $T_e$  – температура переходу в високоеластичний стан, К;  $\Delta l_e$  – деформація зразка при досягненні високоеластичного стану, мкм;  $l_0$  – початкова товщина зразка в склоподібному стані, мкм;  $S$  – площа індентора, см<sup>2</sup>;  $F$  – сила, прикладена до зразка, Н.

Електропровідність композицій вимірювали на постійному струмі двоелектродною схемою за температури 20±2 °С за допомогою тераомметра Е6-13А. Значення електропровідності ( $\sigma$ , См/см) обчислювали за формулою:

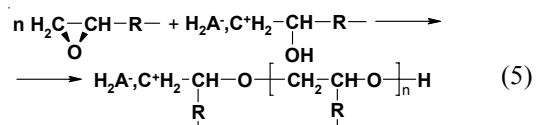
$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S}, \quad (3)$$

де:  $R$  – опір зразка;  $h$  – товщина зразка;  $S$  – площа зразка.

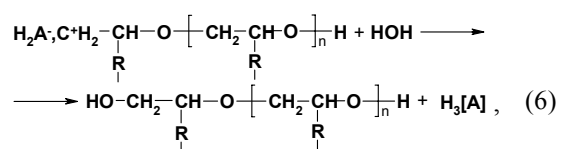
Епоксифосфорвольфрамові (ЕФВП) та епоксифосформолібденові (ЕФМП) полімери отримані катіонною полімеризацією ЕД-20, спричиненою каталітичним впливом ГПК. ЕФВП та ЕФМП синтезували за співвідношення реагентів ЕД/ГПК=99/1 і води в межах від 1 до 9 мас. ч., тобто за будь-якої кількості води на одну молекулу ФВК припадає 820 молекул ЕД-20, для ФМК ця кількість становить 570. У такій системі ГПК, як сильний кислотний каталізатор, викликає значну поляризацію зв'язків в епоксидному кільці та утворює активний центр. За таким способом має місце ініціювання полімеризації:



Завдяки взаємодії активного центру з епоксидними олігомерами ланцюг росте:



і обривається при взаємодії з водою:



де:  $R$  – залишок моно- або димеру епоксидіанової смоли.

Ця схема показує, що ГПК не вбудовується в структуру, а є каталізатором катіонної полімеризації епоксидного олігомеру. Схема утворення зшитого епоксидного полімеру при дії водного розчину ГПК на епоксидіанову смолу ЕД-20 зображена на рис. 2.

Епоксидний еквівалент смоли ЕД-20, яка була використана для синтезу зразків, дорівнює 186,8 г/моль. Виходячи з цієї характеристики і взявши до уваги існування в епоксидному олігомері ЕД-20 мономерів ( $M = 340$  г/моль) і димерів ( $M = 698$  г/моль), знехтувавши можливістю наявності більш високомолекулярних молекул у зв'язку з їх незначною кількістю, розраховали відсотковий масовий склад смоли. Розрахунок показує, що 90,5 % смоли є мономером, а 9,5 % – димером. Мономер при повному зшиванні утворює

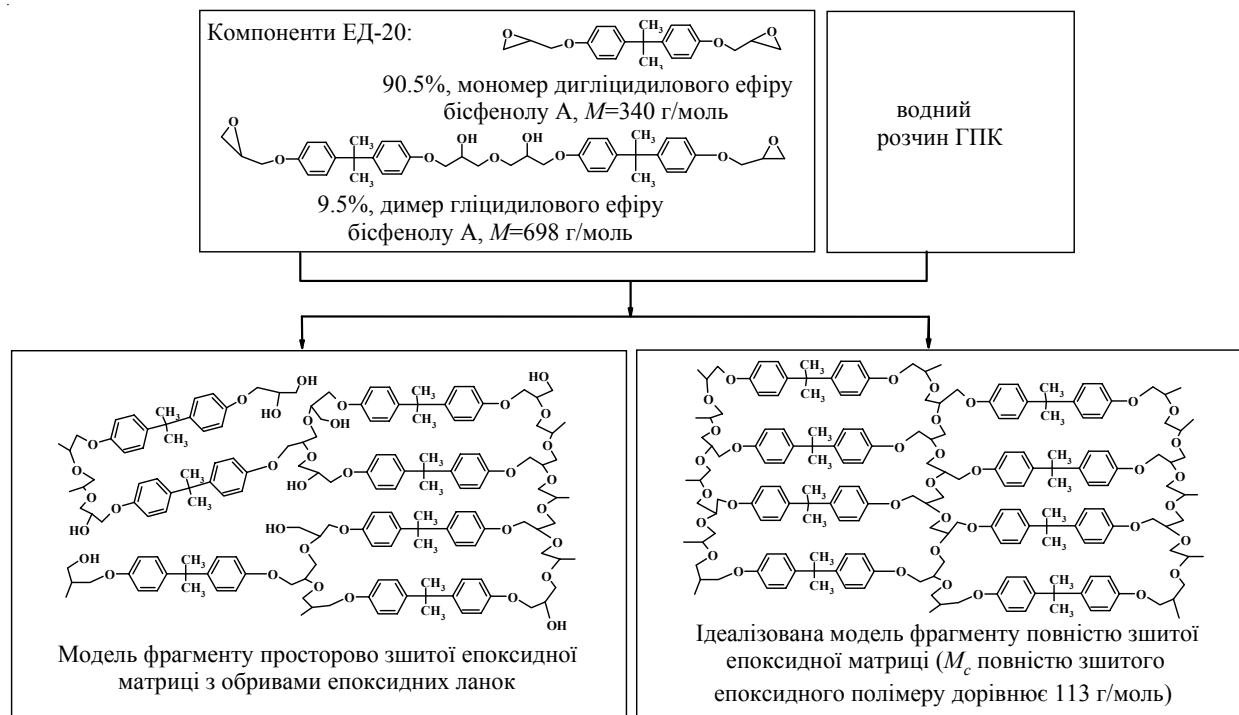


Рис. 2. Схема утворення просторово зшитого епоксидного полімеру

області, наведені на правій частині рис. 2 з  $M_c = 113$  г/моль. Враховуючи наявність у смолі димеру, мінімальна розрахована  $M_c$ , усереднена по об'єму для повністю зшитого епоксидної смоли, дорівнює 124,5 г/моль. При неповному зшиванні ця величина, відповідно, буде більшою.

Використання води в реакційній суміші зумовлене тим, що вода:

- розчинник каталізатора (ГПК) і сприяє його розподілу в епоксидній смолі на молекулярному рівні;
- сприяє розподілу температури в об'ємі реакційної суміші, яка зростає в ході реакції полімеризації епоксидної смоли, що в свою чергу запобігає локальним розігрівам суміші;

- викликає обриви епоксидного ланцюга в процесі полімеризації (реакція б і ліва частина рис. 2), впливаючи таким чином на  $M_c$  і, відповідно, густину зшивання ( $n_c$ ) епоксидної матриці.

Залежність температури склування ( $T_c$ ) від кількості сегментів в одиниці об'єму ( $n_c$ ) приведена на рис. 3. Зростання кількості молекулярних зв'язків в одиниці об'єму досліджуваного полімеру зі зменшенням вмісту розчинника в реакційній суміші погіршує рухливість сегментів, що приводить до зростання  $T_c$ . Лінійна залежність  $T_c$  від  $n_c$  сітчастого полімеру спостерігалась раніше [19, 20].

Дані, отримані нами для епоксидних полімерних матеріалів, також підкоряються лінійній залежності:

$$T_c = T_0 + b \cdot n_c \quad (7)$$

де:  $T_0$  – температура склування лінійного епоксидного полімеру, отримана за  $n_c = 0$  моль/см<sup>3</sup> (рис.2);  $T_0 =$

50 °С при використанні як отверджувачів обох гетерополікислот;  $b$  – тангенс кута нахилу залежності  $T_c = f(n_c)$ ;  $b_{(ФМК)}$  і  $b_{(ФВК)}$  дорівнюють  $12,6 \cdot 10^3$  і  $9,3 \cdot 10^3$  град·см<sup>3</sup>/моль відповідно.

Значення коефіцієнта  $b$  співпадає за порядком з літературними даними [19].

За густини зшивання 0 моль/см<sup>3</sup> (тобто при утворенні лінійних ЕНП) спостерігається одна і та ж  $T_c = 50$  °С, тобто властивості лінійного епоксидного полімеру не залежать від обраного типу ГПК. За зростання

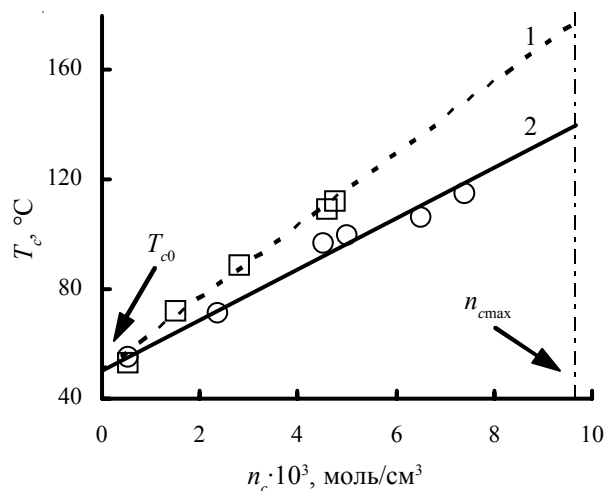


Рис. 3. Залежність температури склування від кількості сегментів в одиниці об'єму при використанні як отверджувачів водних розчинів гетерополікислот: ЕФМПІ (1) і ЕФВП (2). Штрихпунктирна лінія показує значення максимальної густини зшивання

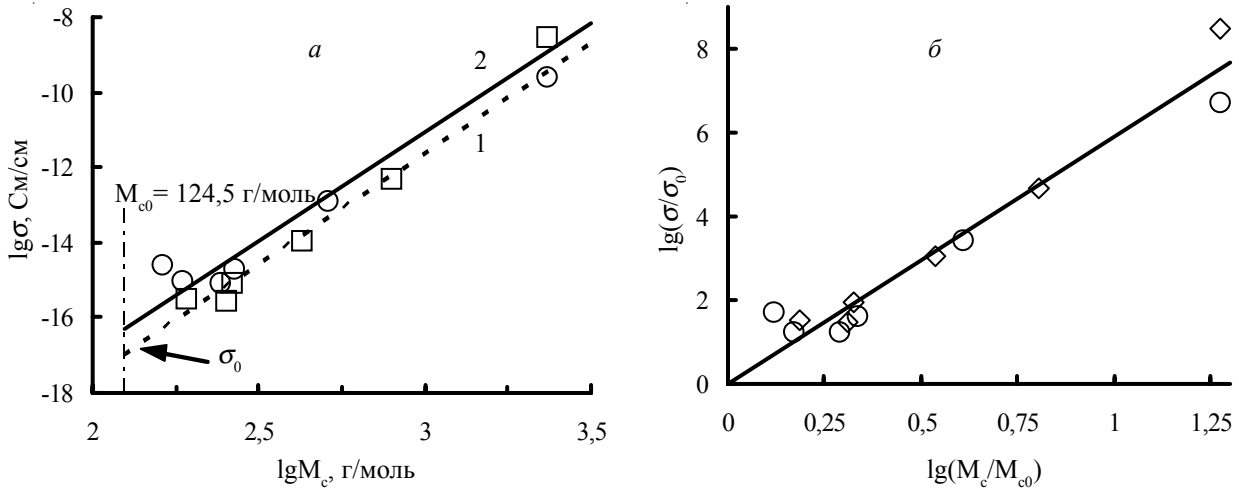


Рис. 4. Залежність провідності ЕНП від середньої молекулярної маси між вузлами зшивання в загальному вигляді (а): 1 – ЕФМП і 2 –ЕФВП; штрих пунктирна лінія показує значення максимальної середньої молекулярної маси між вузлами зшивання для повністю зшитого епоксидного полімеру; в приведеному вигляді для обох полімерів (б)

концентрації розчину ГПК, що використовується як отверджувач ЕД-20, різниця  $T_c$  ЕФВП та ЕФМП зростає (тангенс кута нахилу у випадку ФМК більший, ніж у випадку ФВК).

Як було показано раніше,  $M_c$  між вузлами зшивання повністю зшитого епоксидного полімеру становить 124,5 г/моль, що відповідає  $n_{c \max} = 9,68 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> (обмеження на рис. 3 з правого боку). За цієї  $n_c$   $T_c$  ЕНП буде максимально можливою, і вона становить для ЕФВП і ЕФМП 140 і 172 °С відповідно. Тобто, у двох повністю зшитих полімерів з ідентичними ланками між вузлами зшивання гнучкість цих ланок різна (різниця  $T_c$  становить 32 °С за  $n_{c \max} = 9,68 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>). Це пов'язано з різним ступенем стеричних перешкод, які виникають у процесі полімеризації. ФВК сильніша, ніж ФМК. Аніон ФВК має більший розмір і здатний утворювати гідратну оболонку більшого об'єму. Отже, вільний об'єм полімеру, утвореного навколо ФВК, більший, ніж при використанні ФМК. Реакція з використанням ФВК як каталізатора відбувається бурхливіше, ніж при використанні ФМК, і дає більш нерівноважну структуру. Отже, можна очікувати менш впорядкованої в об'ємі структури ЕФВП, ніж ЕФМП, що сприяє зростанню рухливості ланок і зниженню  $T_c$ .

Цікаво дослідити вплив структурних параметрів на електричні властивості епоксинеорганічних полімерів, отриманих з використанням ГПК (рис. 4).

На рис. 4а наведено залежність провідності ЕНП від  $M_c$  між вузлами зшивання в логарифмічній формі. Видно, що за збільшення  $\lg M_c$  від 2,10 до 3,35 (тобто  $M_c$  зростає у 18 разів) величина провідності зростає на 9 десятичних порядків. На графік нанесено величину повністю зшитого епоксидного полімеру з  $M_c = 124,5$  г/моль, якому відповідають значення  $\sigma_0$ . З

рис. 4а видно, що спостерігається степенева залежність провідності ЕНП від  $M_c$ :

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + k \cdot \lg M_c, \quad (8)$$

де:  $\sigma_0$  ЕФВП і  $\sigma_0$  ЕФМП дорівнює  $6 \cdot 10^{-17}$  і  $1 \cdot 10^{-17}$  См/см відповідно.

Тобто, провідність повністю зшитого епоксидного полімеру, отриманого з використанням фосфоровольфрамової гетерополікислоти, дещо вища, ніж при використанні фосфосформолібденової. Як відомо, ФВК є найсильнішою гетерополікислотою [16], тобто протони (носії заряду) менш міцно зв'язані з аніоном у випадку ФВК, ніж у випадку ФМК. Це може бути причиною зсуву залежності провідності від молекулярної маси між вузлами зшивання для ЕФВП відносно ЕФМП.

На рис. 4б це співвідношення подано в приведеному вигляді як залежність  $\sigma/\sigma_0$  від  $M_c/M_{c0}$ :

$$\lg (\sigma/\sigma_0) = k \cdot \lg (M_c/M_{c0}). \quad (9)$$

Звідси видно, що коефіцієнт  $k$  однаковий для обох систем. Рівняння (9) у звичайному вигляді може бути записане як:

$$\sigma/\sigma_0 = (M_c/M_{c0})^6, \quad (10)$$

де:  $M_{c0}$  – молекулярна маса між вузлами зшивання повністю зшитого ЕНП; коефіцієнт  $k$  з рівняння (9) означає показник степеня  $k=6$ .

Такий високий показник степеня, який свідчить про надзвичайно сильну залежність провідності від молекулярної маси між вузлами зшивання, може бути результатом того, що: зростання молекулярної рухливості ланцюга при збільшенні молекулярної маси підвищує рухливість зарядів; зростання кількості ОН груп в епоксидних ланцюгах (див. рис. 2 – модель фрагмента епоксидної матриці з обривами ланцюга) за збільшення вмісту води в реакційній суміші приводить до полегшення міграції протона і, за рахунок

зростання кількості катіонів Цунделя в полімерній матриці, підвищує концентрацію носіїв заряду.

Отже, структура ЕНП (зокрема густина зшивання) та тип ГПК впливають на весь комплекс фізико-механічних властивостей полімеру. За збільшення густини зшивання епокси-неорганічного полімеру зростає його температура склування за лінійним законом, причому для епоксифосформолібденових полі-

мерів ця залежність виражена сильніше, ніж для епоксифосфорвольфрамових. Електропровідність досліджуваних ЕНП зростає зі збільшенням молекулярної маси полімеру згідно зі степеневим законом, де значення степеня надзвичайно велике і дорівнює 6 незалежно від природи гетерополикислоти, яку використовували як отверджувач.

## Література

1. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердеев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции.- М.: Химия, 1982. - 232 с.
2. Иванов Д.А. Процессы формирования и физико-химические свойства композиций на основе эпоксидного олигомера и гетерополикислот молибдена и вольфрама: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 1991. – 171 с.
3. Kukovecz A., Balogi Zs., Konya Z., Tobab M., Lentz P., Niwa S.-I., Mizukami F., Molnar A., Nagyc J.B., Kiricsi I. // Appl. Catal. A: Gen.- 2002.- Vol. 228.- P. 83–94.
4. Colicchio I., Wenb F., Keula H., Simonb U., Moellera M. // J. Membr. Sci.-2009.- Vol. 326.- P. 45–57.
5. Zhang H., Zhu B., Xu Y. // Solid State Ionics.- 2006.- Vol. 177.- P. 1123–1128.
6. Shao Zh.-G., Joghee P., Hsing I.-M. // J. Membr. Sci.- 2004.- Vol. 229.-P. 43–51.
7. Lin C.W., Thangamuthu R., Yang C.J. // J. Membr. Sci.- 2005.- Vol. 253.- P. 23–31.
8. Cui Zh., Liu Ch., Lu T., Xing W. // J. Power Sources.- 2007.- Vol. 167.- P. 94–99.
9. Rachipudi P.S., Kittur A.A., Choudhari S.K., Varghese J.G., Kariduraganavar M.Y. // Eur. Polym. J.- 2009.- Vol. 45.- P. 3116–3126.
10. Li Zh., Zhang Q., Liu H., Hea P., Xua X., Li J. // J. Power Sources.- 2006.- Vol. 158.- P. 103–109.
11. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membr. Sci.- 2005.- Vol. 266.- P. 110–114.
12. Chen Y., Guo J., Kim H. // React. Funct. Polym.- 2010.- Vol. 70.- P. 69–74.
13. Oha S.-Y., Yoshida T., Kawamura G., Mutob H., Sakaia M., Matsuda A. // Mater. Sci. Eng. B.- 2010, Vol. 173.- P. 260–266.
14. Тимофеева М.Н. Кислотности и каталитические свойства гомогенных и гетерогенных систем на основе гетерополисоединений: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.- Новосибирск, 2010.- 35 с.
15. Федотов М.А., Максимовская Р.И. // Журн. структурной химии.- 2006.- 47, № 5.- С. 961-984.
16. Lavric I., Staiti P., Novak P., Hocevar S. // J. Power Sources.- 2001.- Vol. 96.- P. 303-320.
17. Treloar L.R. The physics of rubber elasticity. Third Edition. - Oxford: Clarendon Press, 2005
18. Загордонский В.П. Термомеханические свойства наполненных полимеров // Журн. прикл. химии. - 1995. – 68, Вып. 9. - С. 1532–1537.
19. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций.– М.: Химия, 1978. – 312 с.
20. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Часть 2. - М.: Мир, 1983. – 480 с.

Надійшла до редакції 13 лютого 2012 р.



## Структурные характеристики и проводимость эпокси-неорганических полимеров, отвержденных гетерополикидлотами

О.К. Матковская, Е.П. Мамуня, М.И. Шандрук, О.В. Зинченко, Е.В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Синтезированы эпоксидные полимеры на основе эпоксидиановой смолы ED-20 и водных растворов фосфорвольфрамовой и фосформolibденовой гетерополикидлот. Показано, что тип гетерополикидлоты и количество растворителя влияют на структурные характеристики и проводимость полученных эпоксидных полимеров. При увеличении плотности сшивки эпокси-неорганического полимера возрастает его температура стеклования по линейному закону, причем для эпоксифосформolibденовых полимеров эта зависимость выражена сильнее, чем для эпоксифосфорвольфрамовых. Проводимость исследованных полимеров возрастает с увеличением молекулярной массы между узлами сшивания в соответствии со степенной зависимостью.*

**Ключевые слова:** эпокси-неорганические полимеры, фосфорвольфрамовая и фосформolibденовая гетерополикидлот, термомеханические свойства, плотность сшивки, протонная проводимость.

## The structural characteristics and the conductivity of the epoxy-inorganic polymers, obtained due to hardening by heteropolyacids

O.K. Matkovska, Ye.P. Mamunya, M.I. Shandruk, O.V. Zinchenko, E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*Epoxy polymers based on epoxy resin ED-20 and water solutions of phosphotungstic and phosphomolibdic heteropolyacids have been synthesized. It is shown that the type of heteropolyacid and quantity of the solvent influence on the structural characteristics and the conductivity of the obtained epoxy-inorganic polymers. Increasing of the crosslinking density of the epoxy-inorganic polymer causes growth its glass transition temperature in accordance with the linear law. This dependence is stronger for the epoxy-phosphomolibdic polymers than for the epoxy-phosphotungstic polymers. The conductivity of the investigated polymers increases with molecular weight between crosslinking sites in accordance with power dependence.*

**Keywords:** epoxy-inorganic polymers, phosphotungstic heteropolyacid, phosphomolibdic heteropolyacid, thermomechanical properties, the crosslinking density, the proton conductivity.